

VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP57139135
Publication date: 1982-08-27
Inventor(s): KAMATA KAZUMASA; others: 02
Applicant(s): MITSUBISHI RAYON KK
Requested Patent: JP57139135
Application Number: JP19810025642 19810224
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L27/06
EC Classification:
Equivalents: JP1634606C, JP2050137B

Abstract

PURPOSE: To provide a compsn. having excellent processability and durable lubricity, by blending a three-stage polymer as a processing aid with PVC, said polymer being obtd. by polymerizing a monomer mixture of an alkyl acrylate and an alkyl methacrylate in the presence of a methyl methacrylate (co)polymer, and then polymerizing methyl methacrylate in the presence of the resulting polymer.

CONSTITUTION: 40-70wt% monomer mixture (B) consisting of 100-30wt% 1-18C alkyl acrylate and 70-0wt% 1-18C alkyl methacrylate is polymerized in the presence of 5-45wt% (co)polymer (A) under such as a condition that η_{sp}/C of the polymer of component B becomes 1 or below, said component A containing at least 5wt% methyl methacrylate (MMA) and having η_{sp}/C of 2 or below as measured at 25 deg.C in a soln. of 0.1g of the polymer dissolved in 100ml of $CHCl_3$. Then 5-40wt% monomer composed of at least 50wt% MMA is polymerized in the presence of the polymer obtd. from components A and B to produce a three-stage polymer. 0.05-10pts.wt. said three-stage polymer is blended with 99.95-90pts.wt. (co)polymer composed of at least 80wt% vinyl chloride to obtain the desired compsn.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 特許公報(B2)

平2-50137

⑫ Int. Cl.⁹
C 08 L 27/06
//C 08 L 27/06
51:00

識別記号
L E Z

庁内整理番号
7445-4 J

⑬ 公告 平成2年(1990)11月1日

発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 塩化ビニル樹脂組成物

審判 昭63-22021

⑮ 特 願 昭56-25642

⑯ 公 開 昭57-139135

⑰ 出 願 昭56(1981)2月24日

⑱ 昭57(1982)8月27日

⑲ 発 明 者 釜 田 和 正 広島県大竹市黒川3丁目3-2

⑲ 発 明 者 大 坂 宜 久 広島県大竹市小方2丁目5-19

⑲ 発 明 者 兼 田 正 弘 広島県大竹市黒川3丁目1-2

⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

審判の合議体 審判長 熊田 和生 審判官 海老澤 良輔 審判官 関口 鶴彦

㉒ 参 考 文 献 特開 昭53-128654 (JP, A) 特開 昭55-86832 (JP, A)

1

2

㉓ 特許請求の範囲

1 (I) 少くとも80重量%が塩化ビニルである
ポリ塩化ビニル重合体、および/又は共重合体
99.95~90重量部と

(II) (A) メチルメタクリレート 5~100重量%と、
それと共重合可能なモノマー95~0重量%と
からなるモノマー又はモノマー混合物を重合
して得られる、100mlのクロロホルム中に0.1
gの重合体を溶解した溶液について、25°Cで
測定した還元粘度(η_{sp}/c)が2以下である
非ゴム状重合体又は共重合体 5~45重量部
の存在下に、

(B) アルキル基の炭素数が1~18のアクリル酸
アルキル100~30重量%とアルキル基の炭素
数が1~18のメタクリル酸アルキル70~0重
量%とからなるモノマー又はモノマー混合物
40~70重量部を、(B)成分の重合体の η_{sp}/c
が1以下になるような条件で重合し、得られ
た(A)、(B)両成分を含む重合体の存在下に、

(C) メチルメタクリレート 50~100重量%と、
それと共重合可能なモノマー50~0重量%と
からなるモノマー又はモノマー混合物 5~40
重量部を重合 (A)、(B)、(C)成分の和は100重
量部)して、得られる三段重合体0.05~10重
量部

とからなる良好な加工性を有する塩化ビニル樹脂
組成物。

発明の詳細な説明

本発明は良好な加工性を有する塩化ビニル樹脂
組成物に関する。

ポリ塩化ビニル樹脂は良好な化学的、物理的性
質を有し、広く用いられているが、種々の意味で
加工性が悪いという欠点を有している。即ち溶融
粘度が高く流動性が悪く、加工温度が熱分解温度
に近い為に成形加工領域が狭く、ゲル化速度が遅
い為にロール混練操作等で速かに粉体から均一に
溶融物となり難く、溶融成形物の表面状態が劣悪
になる場合が多い。可塑剤の添加がこれらの欠点
の一部を解決することは良く知られているが、可
15 塑剤の揮発逃散等の問題がある他に機械的性質の
低下をもたらす、硬質ポリ塩化ビニル用途の全面
的解決にはほど遠い。一方塩化ビニル樹脂の成形
加工時に樹脂のゲル化速度を速めたり、成形機の
金属面への粘着性を低下させることによって、生
産性を向上させかつ成形品の表面を平滑にし、長
20 時間連続成形しても成形品に変らぬ光沢を付与さ
せたり、ブローボトル成形時のいわゆるドロウダ
ウン防止、大型射出成形機での流動性の改良等の
加工性の向上を目的として、塩化ビニル樹脂と相
25 溶性を有する共重合体のいくつか加工助剤とし

て検討され、一部の用途では大きな成果を得ているが、現在市場で使用されている主なものはメチルメタクリレートを主成分とする共重合体である。これらを混合した塩化ビニル樹脂は、ゲル化速度の促進効果が大きく、又高温での引張り伸度が增大するなど、二次加工性が大巾に改善されるが、一方では押出フィルムの光沢の欠如、未ゲル化物の発生（フィツシュ・アイとも呼ばれる）等の成形品の商品価値を落とすような欠点をも有している。又上記メチルメタクリレート共重合体は本質的に金属面への粘着性が大きく、その上溶解粘度が高いため、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を添加した塩化ビニル系樹脂組成物の成形加工時にはトルク（混練抵抗）が著しく増大するという、生産性に関連した欠点が見出されている。これらの欠点を改善する目的で種々の滑剤の併用も検討されているが、塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質の保持面から使用量に上限があるうえ、この範囲内でも滑性の持続性の欠除、成形品の表面へのブルーム、加工成形時の金型等への滑剤の付着（プレート・アウトともいう）等の欠点がさらに生起するため、一般的な解決法とはなりえていない。

上記の問題点を一挙に解決する組成物として、すなわち、塩化ビニル樹脂の透明性を保持し、ドロダウ等加工性の改良、成形時の流動性の向上、高温での伸度の改良、カレンダーリングの際のロール面からの離型性など、滑性の長期持続性に極めて優れた特性を有する組成物も考案され、かなりの効果を上げているが、生産性の向上、品質の向上、省エネルギー等の見地から塩化ビニル樹脂の加工時に流動性が良好で、さらに滑性の持続性の大きい加工助剤が求められており、上記の組成物では限界がある。又配合によつては成形加工時に金型等への付着物の増加（プレート・アウト）が見られることもあり、市場の要求を十分に満足しているとはいえない状態である。

本発明者らは以上の点を考慮して、広範囲な検討を行つた結果、前記ポリメチルメタクリレートが有する優れた加工性を有しながら優れた流動性と滑性の持続性をも有し、しかもプレートアウト現象のない組成物を得ることに成功し、本発明に到達した。

本発明は（Ⅰ）少くとも80重量％が塩化ビニル

であるポリ塩化ビニル重合体および／又は共重合体99.95～90重量部と、（Ⅱ）（A）メチルメタクリレート5～100重量％と、それと共重合可能なモノマー95～0重量％とからなるモノマー又はモノマー混合物を重合して得られる、100mlのクロロホルム中に0.1gの重合体を溶解した溶液について、25℃で測定した還元粘度（ η_{sp}/C ）が2以下である非ゴム状重合体又は共重合体5～45重量部の存在下に、（B）アルキル基の炭素数が1～18のアクリル酸アルキル100～30重量％とアルキル基の炭素数が1～18のメタクリル酸アルキル70～0重量％とからなるモノマー又はモノマー混合物40～70重量部を、（B）成分の重合体の η_{sp}/C が1以下になるような条件で重合し、得られた（A）、（B）両成分を含む重合体の存在下に、（C）メチルメタクリレート50～100重量％とそれと共重合可能なモノマー50～0重量％とからなるモノマー又はモノマー混合物5～40重量部を重合して得られる三段重合物0.05～10重量部とからなる、良好な加工性を有する塩化ビニル樹脂組成物であり、ポリメチルメタクリレートの有する、加工性改良効果を具備したまま、優れた加工性と滑性の持続性を有し、しかも成形加工時にブリードやプレートアウトのない透明な新規な塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

本発明の特徴は（Ⅱ）成分において、低分子量のアクリル酸エステルの重合体あるいはアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの共重合体（B成分）という、いわゆる滑性を左右する成分を用い、さらにこの成分の内側と外側に塩化ビニル樹脂を相溶性の良好な比較的分子量の小さな、メタクリレート系重合体（A）成分を配置した、いわゆるサンドイッチ構造をとらせることにある。このサンドイッチ構造は少くとも5％がメチルメタクリレートである重合体で、かつ、 η_{sp}/C が2以下である非ゴム状重合体又は共重合体ラテックス（A成分）の存在下に、メタクリル酸エステルと、アクリル酸エステルの混合物又はアクリル酸エステル（B成分）を（B）成分の重合体の η_{sp}/C が1.0以下になるような条件下で添加重合し、次いでこのラテックスの存在下に（C）成分として、メチルメタクリレート又は、これを共重合可能なモノマー成分50％以下を含む混合物を添加重合することによつて得られる特に乳化系の三段重合法

を適用することにより容易に得られる。このサンドイッチ構造を形成するためには、二段目以降の存在下重合に於て、乳化剤を新たに添加せずに重合を行い、(B)成分、(C)成分単独のポリマーの形成を実質的に抑えるのが好ましい。高重合度のポリメチルメタクリレートはその軟化温度が高いために、通常の塩化ビニル樹脂の加工条件では、分散が充分になされず、未ゲル化物を多く残してしまう。又加工条件を強めて分散させ、未ゲル化物をなくするまで加工を続けると、塩化ビニル樹脂との混練で未ゲル化物は消失するが、熱劣化のため、実用に向かなくなる。そのために分散性の良好な、 η_{sp}/C が小さいメチルメタクリレート系成分(A)を核とし、その周囲に滑性効果の大なる(B)成分を極めて密に重合させ、更にその外側に塩化ビニル樹脂と相溶性が良好であるメチルメタクリレート系モノマーを重合させることによつて得た組成物を塩化ビニル樹脂に配合した本発明組成物は、塩化ビニル樹脂の加工性改良に優れた効果を発揮するのみでなく、(B)成分中にも塩化ビニル樹脂と相溶性の良好なメタクリル酸エステルを含んでいるため、ブリード、プレートアウトの発生という成形加工時の難問を解消出来、その上に塩化ビニル樹脂の透明性を損わないという優れた性質をもっている。しかも(B)成分中に含まれたメタクリル酸エステルは金属面への付着性が大きいと考えられるにもかかわらず、加工性と滑性の持続性を阻害せず、むしろ加工性と滑性の持続性を高めるといふ驚くべき効果をも有しており、以下の効果は従来の公知の組成物では達成することが出来ない。例えばサンドイッチ構造の中身に当る(B)成分に塩化ビニル樹脂と相溶性の悪い、スチレンを加えた場合ブリード、プレートアウト等を起しやすくなり成形加工時に金型等への付着物が増加するのみでなく、滑性の長期持続性にも限界がある。

本発明は三段重合法によるサンドイッチ構造と各成分特に(B)成分であるメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルとの相乗効果によつてすぐれた滑性と加工特性を合せ持った組成物を提供し、このような組成と構造によつて、目的とする組成物が得られる。このサンドイッチ構造組成物は、塩化ビニル樹脂の加工性と滑性あるいは、金属面からの離型性、金属面でのブリード、プレートア

ウトの解消に極めて重要な要件であり、(A)成分、(B)成分、(C)成分をそれぞれ単独で用いても、又(A)(B)(C)成分に使用されるモノマーを同時に一段で重合させても優れた滑性は得られない。又(B)成分よりなる重合体を核として、その外側に(A)成分又は(C)成分よりなる重合体を設けた二層構造(例えば(B)成分をまず重合し、ついで(B)成分の存在下で(A)成分を重合する二段重合で得られる)の場合でもサンドイッチ構造と異なり、金属面からの離型性や滑性の長期持続性が劣る。更に(C)成分が存在せず、(A)成分を芯とし、(B)成分を外層に有する場合、(B)成分のTgが低いため凝固、乾燥工程でブロック化され、塩化ビニル樹脂に分散できるような粉体として工業的に得ることが困難である。

本発明の組成物に用いられる三段重合物100重量部中(A)成分は5~45部、好ましくは20~40部である、45部をこえると滑性が損われ、また5部未満では加工性が損われ、且つ滑性の持続性も悪くなる。(A)成分の分子量が小であることが本発明の一つの特徴であり、少くとも η_{sp}/C が2以下であるような分子量であることが優れた塩化ビニル樹脂との分散性を示し、又加工性と滑性の持続性を発揮するために必要である。2を越える場合でも滑性の持続性は得られるが、塩化ビニル樹脂への分散性は低下し、フィッシュアイ等が発生しやすくなる。(A)成分は、ポリメチルメタクリレートもしくは5重量%以上のメチルメタクリレートを含む共重合体であるが、メチルメタクリレートの共重合の相手モノマーには特に制限はなく、最終目的に応じて適当な単量体を用いることが出来る。例えば芳香族ビニル、不飽和ニトリル、ビニルエステル、アクリル酸エステル、又はメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等のうち一種又は二種以上が用いられるが使用量が95%をこえると、本発明の特徴が損われてくるので好ましくない。更にジビニルベンゼン、アリルメタクリレート等の多官能性単量体を(A)成分に用いることも可能であるが、この場合使用量は2.0%以下が好ましい。

三段重合物100重量部中の(B)成分の含量は40~70部、好ましくは50~60部である。40部未満では滑性が損われ、又70部をこえると、表面特性(光沢)が損われる、(B)成分の大きな特徴は分子量を極めて低く保つことであり、(B)成分重合体の

η_{sp}/C が1.0以下にすることが優れた滑性の持続性を得るために必要であり、好ましくは η_{sp}/C は0.5前後である。 η_{sp}/C が1.0を越えると滑剤的效果が損われ、最終的に三段重合物は優れた滑性を示さなくなる。(B)成分を構成するモノマー中、メタクリル酸エステルは70～0重量%、アクリル酸エステルは100～30重量%である。アクリル酸エステルが70%を越えると、最終生成物のゲル化挙動が遅れるが、金属面からの離型性、流動性など滑性への効果は良好である。しかし30%より少ない場合、滑性効果が極端に悪くなる。(B)成分で用いられるアクリル酸エステルとしては、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が使用出来、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が使用出来、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル共に、ガラス転移温度の低い重合体を与える単量体例えばブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等を用いた場合に効果が大きい。又その成果を発揮させるためには、(B)成分中のメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルがランダム共重合の形をとらせることが必要であり、メタクリル酸エステルにアクリル酸エステルをグラフトさせたり、又はその逆にした結合様式をとらせることは好ましくない。即ち、生成物の中に例えばブチルアクリレート等の結合がプロツクの存在すると、最終生成物を塩化ビニル樹脂に混合した組成物は透明性を失うことになる。

三段重合物100重量部中の(C)成分の含量は5～40部である。5部未満では優れた加工性を十分に発揮出来ず、又凝固、脱水、乾燥等の後工程で二次凝集をおこしやすくなり、生産性の面で問題がある。又40部をこえると、滑性の長期持続性を失うことになる。(C)成分は50%以下量のメチルメタクリレートと共重合可能なモノマーを含むことが出来るが、最終的に優れた加工性を有効に付与するためには、メチルメタクリレート単独モノマーの方が好ましい。又(C)成分の η_{sp}/C は特に規制しなくても本発明の特徴である、良好な加工性と持続滑性を損なうことはないが、ドローダウン防

止効果等の加工性を重視する場合は、2以上に、また分散性を重視し、フイツシュアイ等をきらう場合には2以下にすることが好ましい。この場合でも高重合度のポリメチルメタクリレートは軟化温度が高いため、塩化ビニル樹脂の加工条件においては、分散性が充分になされず、未ゲル化物を多く残してしまうために、製造する際には、生成を極力押えなければならない。三段重合物の合成は特に乳化重合で行われることが好ましいが、それに用いる乳化剤は通常知られているものが、又重合開始剤としては、水溶性、油溶性の単独系又はレドックス系が用いられる。又重合体の η_{sp}/C は、連鎖移動剤、重合温度等の一般の方法で任意に調節される。以上の要領で合成された三段重合物(II)を塩化ビニル樹脂(I)と混合する方法は一般に行われている方法に従い、特に制限はない。得られた塩化ビニル樹脂組成物には、必要により安定剤、滑剤、可塑剤、耐衝撃強化剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加えることも出来る。下記実施例中、部は重量部を示す。

実施例 1

攪拌機および環流冷却器つき反応容器にイオン交換水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1.5部、過硫酸アンモニウム2.0部、(A)成分のメチルメタクリレート30部、*n*-オクチルメルカプタン0.05部の混合物を仕込み、容器内を窒素にて置換したのち攪拌下で反応容器を65°Cに昇温して、2時間加熱攪拌した。つづいて、(B)成分の*n*-ブチルメタクリレート25部、*n*-ブチルアクリレート25部、*n*-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を1時間かゝって滴下し、添加終了後、更に2時間攪拌した。しかる後、この反応系に(C)成分のメチルメタクリレート20部、*n*-オクチルメルカプタン0.03部の混合物を30分間かゝって添加し、更に2時間攪拌し、重合を終了した。得られたエマルジョンは冷却後、塩化アルミニウムを用いて塩析し、滷過、洗浄、乾燥して重合物を製造した。

比較例 1

実施例1で用いた反応容器にイオン交換水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1.5部、過硫酸アンモニウム20部、(B)成分のブチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート25部、*n*-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を仕込み、容器

内を窒素置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌する。つづいて(C)成分のメチルメタクリレート50部とn-オクチルメルカプタン0.08部との混合物を30分かけて添加し、更に2時間攪拌して重合を終了し、以下実施例1と同様にして重合物を製造した。

比較例 2

比較例1における(C)成分を本比較例の(A)成分として用い、(B)成分を添加重合し、実施例1と同様にして重合物を製造した。

比較例 3

反応容器にイオン交換水280部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ1.5部、過硫酸アンモニウム2.0部、メチルメタクリレート50部、n-ブチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート25部、n-オクチルメルカプタン1.2部を仕込み、容器内を窒素置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して、2時間加熱攪拌して、重合を終了し、以下実施例1と同様にして重合物を製造した。上記各例の重合物の適量をポリ塩化ビニル樹脂（平均重合度 $\overline{P}=700$ ）100部、ジブチル錫メルカプト2.0部、エポキシ系助剤1.0部、ジブチル錫マレート0.5部、滑剤0.3部と共にヘンシエルミキサーにて混合して得られた塩化ビニル系樹脂組成物の加工性の測定結果を表1にまとめて示した。なお比較例4は、重合物を添加しないで評価したものである。

表1から明らかなように、全ての成分を一段で重合した比較例3は、滑性効果は全く認められず、(A)成分、(B)成分からなる二段重合物の比較例2は、本発明に比較し滑性が著しく劣り、未ゲル化物が若干見られ、透明性も劣る。比較例1は、ロール滑性は若干有るが、持続滑性（スチックネス）が本発明の組成物より著しく劣り、その上未ゲル化物が見られる。これに対し本発明例はすべての面で優れている。

なお、表中の測定条件は下記の通りである。

1 ロール滑性：6インチロールを用い、ロール

混練温度200℃×195℃、ロール間隔1mm、試料100gにて混練し5分後にロール表面からの剥離性を比較した。評価は5点法で5が剥離最高、1が剥離最低、数値の5に近い程滑性が大になることを示す。なおphrは、ポリ塩化ビニル100部に対する重合物の部数である。

2 スチックネス：ロール滑性に用いた配合と同一で、ロール混合温度205℃×200℃、間隔1mm、試料100gにて混練（但し、重合物添加量は塩化ビニル樹脂に対して1.0phr）し、ロール面にシートが粘着し、はがれなくなる時間を測定する。この時間が長い程高温での滑性持続性が優れている。

3 未ゲル化物；プレートアウト：ロール滑性に用いた配合と同一で重合物添加量は塩化ビニル樹脂に対して20phrの試料を用いて、180℃×175℃で5分混練し、0.3mmのシートを作成し、未ゲル化物の有無を判定した。又その時ロール表面の付着物の有無でプレートアウトを判定した。プレートアウトの判定は上記と同じ条件で10分間混練した場合についても行った。

4 透明性：ロール滑性に用いた配合と同一で重合物添加量は塩化ビニル樹脂に対し20phrの試料を用いて、5分混練した試料を185℃で加圧プレスし、厚さ2mmのプレス板を作成後、積分球式ヘイズメーターで測定した（JIS-6714に準ず）。

5 ブローボトル成形性：塩化ビニル樹脂（平均重合度720）100部にジブチル錫メルカプト20部、ジブチル錫マレートポリマー0.5部、滑剤1.0部、各例の重合物1.0部を配合した試料を用いて、ブロー成形機（40mmφ）で押出し、5秒時点でのバリソンの重さを測り流動性、長さを測りドローダウン性、太さを測りダイスウェル挙動とし、重合物を含まない試料を標準とし、総合的にブランクよりすぐれているもの◎ブランク○ブランクより劣るもの△非常に劣るもの×とした。

表 1

重合物の組成(部)										加工特性						
(A)成分		(B)成分		(C)成分		未ゲル化 物	ボトル 成形性	プレートアウト			ロール滑性			スチ ック ネス	透明性	
MMA	n-osh/ η sp/C	BMA/BA	n-osh/ η sp/C	MMA	n-osh/ η sp/C			5分	10分	0.3 phr	0.5 phr	1.0 phr	全透		Haze	
実施例 1	30	0.05/ 1.0	25/25	0.5/ 0.5	20	0.03/ 1.0	ナシ	◎	ナシ	ナシ	3.5	3.8	4.2	20mm	83%	9.0%
比較例 1			25/25	0.5/ 0.5	50	0.08/ 1.0	有	○～△	ナシ	若干有	—	1.5	3.0	10	82	10.0
〃 2	50	0.08/ 10	25/25	0.5/ 0.5			若干有	△～×	ナシ	若干有	1.6	3.0	3.5	7	81	12.0
〃 3			MMA/BMA/BA 50/25/25	1.2/ 0.5			ナシ	×	ナシ	有	—	1.5	3.0	5	75	16.0
〃 4							有	○	若干有	付着し 判定不 能	(測定出来ず)			3分 以下	83	9.2

MMA メチルメタクリレート
BMA n-ブチルメタクリレート
BA n-ブチルアクリレート
n-osh n-オクチルメルカプタン

実施例 2～5、比較例 5～6

実施例 1 で製造したと同様な条件で、但し(A)のモノマー成分をメチルメタクリレート30部、(B)のモノマー成分をエチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート25部、(C)のモノマー成分をメチルメタクリレート20部とし、各成分の η_{sp}/C を n -オクチルメルカプタンの量で調整し、表 2 に示すような種々の η_{sp}/C を有する実施例 2～5 な

らびに比較例 5～6 の重合物を製造し、実施例 1 と同様の配合で各塩化ビニル樹脂組成物をつくり、その加工性を測定し結果を表 2 に示した。表 2 から明らかなように、(B)成分の η_{sp}/C が 1.0 5 以上の場合滑性が劣ると同様に、未ゲル化物が見られる、これら比較例に比べ、本発明例は加工性の全てが優れている。

表 2

重合物の組成										加工特性					
(A)成分		(B)成分		(C)成分		未ゲル化 物	プレートアウト		ポトル 成形性	ロール滑性			スチ ツク ネス	透明性	
MMA	n-osh/ η sp/C	EMA/BA	n-osh/ η sp/C	MMA	n-osh/ η sp/C		5分	10分		0.3 phr	0.5 phr	1.0 phr		全透	Haze
実施例 2	30	0.04/ 1.5	25/25	0.5/ 0.5	20	0.02/ 2.0	ナシ	ナシ	◎	3.2	3.5	4.0	83	9.0	
3	30	0.05/ 1.0	25/25	0.5/ 0.5	20	0.03/ 1.0	ナシ	ナシ	◎	3.5	3.8	4.2	83	9.5	
4	30	0.05/ 1.0	25/25	0.5/ 0.5	20	0.01/ 3.0	若干 有	ナシ	◎	3.3	3.6	4.0	83	9.8	
5	30	0.05/ 1.0	25/25	0.3/ 0.9	20	0.02/ 2.0	ナシ	ナシ	◎	2.9	3.2	3.8	82	10.2	
比較例 5	30	0.05/ 1.0	25/25	0.2/ 1.3	20	0.02/ 2.0	有	ナシ	◎ ブツ有	2.8	3.0	3.8	83	10.0	
6	30	0.003/ 5.0	25/25	0.2/ 1.3	20	0.002/ 5.0	有	ナシ	◎ ブツ有	2.5	2.8	3.6	82	10.0	

EMA エチルメタクリレート

17

実施例 6～10、比較例 7

実施例 1 と同様な製造条件で、但し実施例 6 は (B)成分のモノマーをブチルアクリレート 50部、実施例 7 は (B)成分モノマーをエチルメタクリレート 35部、ブチルアクリレート 15部とし、実施例 8 は (A)成分モノマーをメチルメタクリレート 10部、エチルメタクリレート 20部とし、実施例 9 は (A)成分モノマーを実施例 8 と同様にし、(C)成分をメチルメタクリレート 10部、エチルメタクリレート 10部とし、実施例 10 は (B)成分のモノマーをエチルメタ

18

クリレート 35部、ブチルアクリレート 30部、比較例 7 は (B)成分のモノマーをエチルメタクリレート 45部、ブチルアクリレート 5部とし、各々の重合物を製造し、実施例 1 と同様の配合で各塩化ビニル樹脂組成物を作り、その加工性を測定し、結果を表 3 に示した。表 3 から明らかなように (B)成分のブチルアクリレート含量が 30重量%以下になると滑性が劣る。本発明例の範囲内で有ればすべての加工性が優れている。

	重合物の組成						加工特性								
	(A)成分		(B)成分		(C)成分		未ゲル 化物	プレートアウト		ロール滑性			スチツ クネス 1.0phr	透明性	
	MMA	n-osh/ η sp/C	EMA/BA	n-osh/ η sp/C	MMA	n-osh/ η sp/C		5分	10分	0.3 phr	0.5 phr	1.0 phr		全透	Haze
実施例 6	30	0.05/ 1.0	BA 50	0.5/ 0.5	20	0.03/ 1.0	ナシ	ナシ	ナシ	2.9	3.5	3.9	80	11.2	
7	30	0.05/ 1.0	35/15	0.5/ 0.5	20	0.03/ 1.0	ナシ	ナシ	ナシ	2.8	3.3	3.7	83	9.2	
8	MMA/EMA 10/20	0.05/ 1.0	25/25	0.5/ 0.5	20	0.03/ 1.0	ナシ	ナシ	ナシ	3.2	3.6	4.0	82	10.0	
9	// 10/20	0.05/ 1.0	25/25	0.5/ 0.5	MMA/EMA 10/10	0.03/ 1.0	ナシ	ナシ	ナシ	3.2	3.6	3.9	82	10.6	
10	20	0.05/ 1.0	35/30	0.6/ 0.5	15	0.03/ 1.0	ナシ	ナシ	ナシ	3.0	3.4	3.8	81	11.0	
比較例 7	30	0.05/ 1.0	45/5	0.6/ 0.5	20	0.03/ 1.0	ナシ	ナシ	有	—	1.5	2.6	83	9.0	